

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3074277号
(P3074277)

(45) 発行日 平成12年 8 月 7 日 (2000. 8. 7)

(24) 登録日 平成12年 6 月 9 日 (2000. 6. 9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

61/12

61/12

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-220895

(22) 出願日 平成 7 年 8 月 29 日 (1995. 8. 29)

(65) 公開番号 特開平9-59355

(43) 公開日 平成 9 年 3 月 4 日 (1997. 3. 4)
審査請求日 平成 9 年 3 月 18 日 (1997. 3. 18)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(74) 上記 1 名の復代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外 3 名)

(73) 特許権者 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒 2 丁目 9 番 13 号

(74) 上記 1 名の代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外 2 名)

(72) 発明者 田中 進

茨城県つくば市東 1 丁目 1 番 物質工学

工業技術研究所内

(72) 発明者 桑井 正美

茨城県土浦市東真鍋町 20 番 21 号

審査官 藤井 彰

最終頁に続く

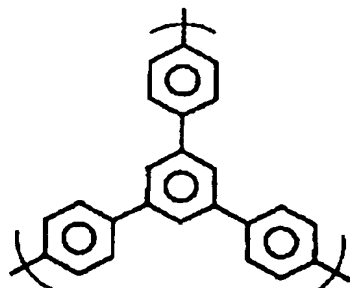
(54) 【発明の名称】 多分岐重合体及びその製造方法

BEST AVAILABLE COPY

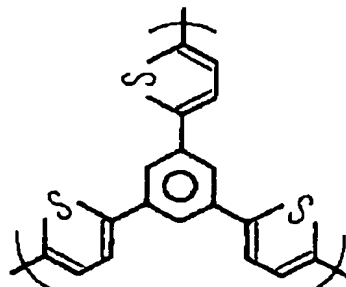
(57) 【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 一般式

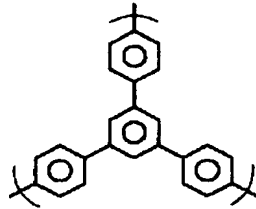


もしくは

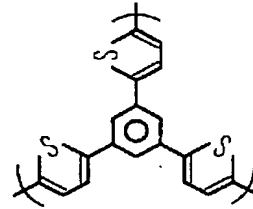


で表される繰り返し単位からなり、枝分かれして3次元的な広がりを持つ分子構造を有し、テトラヒドロフランに可溶性の重合体。

【請求項2】 前記繰り返し単位の数 n が5～10である

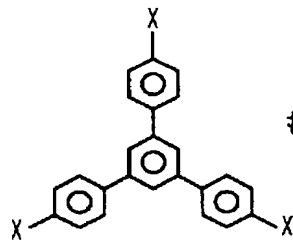


もしくは

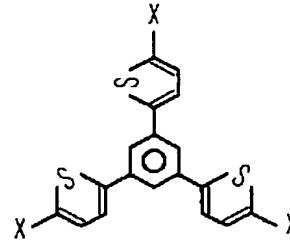


で表される繰り返し単位からなる重合体に、電子受容性試薬をドーピングして導電性を付与した導電性重合体。

【請求項4】 前記繰り返し単位の数 n が5～10である請求項3に記載の導電性重合体。



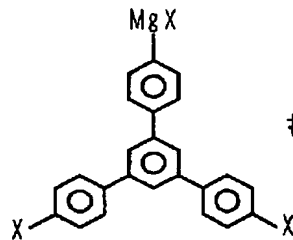
もしくは



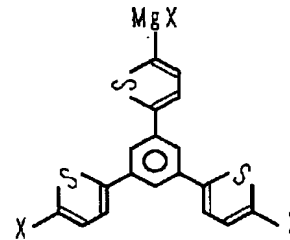
Xはハロゲン

Xはハロゲン

で表される化合物からグリニャール試薬を生成する工程と、
前記グリニャール試薬をグリニャール反応によって重合



もしくは



Xはハロゲン

Xはハロゲン

で表される請求項6に記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多分岐重合体及びその製造方法に関し、特に可溶性の重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 π 共役系を骨格とする高分子重合体に、電子受容性あるいは電子供与性の試薬をドーピングすることで導電性が現れることが知られている。導電性高分子と呼ばれるこのような重合体は、電池、半導体素子、発光素子等に使用される導電材料として注目されている。しかし、このような高分子重合体は、不溶、不融の性質を持つことから加工性に劣り、実際の素子への適用が困難である。例えば、チオフェン環あるいはベンゼン

請求項1に記載の重合体。

【請求項3】 一般式

【化2】

【請求項5】 前記電子受容性試薬が、ルイス酸である請求項3または4に記載の導電性重合体。

【請求項6】 一般式

【化3】

させる工程とを含む重合体の製造方法。

【請求項7】 前記グリニャール試薬が、一般式

【化4】

環の π 共役骨格を利用した直鎖状高分子重合体は、有機溶媒にほとんど溶けない。

【0003】アルキル基等の置換基を導入することによって溶解性が向上することが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来方法によって、直鎖状の共役鎖を持った導電性高分子の有機溶媒に対する溶解性を向上させるためには、アルキル基等の置換基を導入する必要がある。しかし、導電性に関与しない置換基を導入することにより、分子構造が規制を受ける。

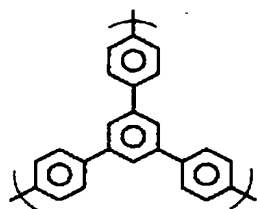
【0005】本発明の目的は、置換基を導入することなく溶解性の高い重合体を得る技術を提供することである。

【0006】

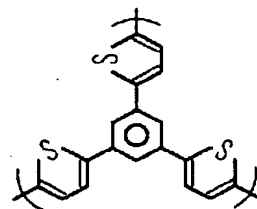
【課題を解決するための手段】本発明の一観点による

と、一般式

【0007】



もしくは



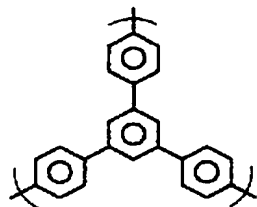
【0008】で表される繰り返し単位からなる重合体が提供される。この重合体は、テトラヒドロフランに溶ける。重合体をテトラヒドロフランに溶解させた溶液をガラス基板に塗布して乾燥させることにより、高分子フィ

ルムを作製することができる。

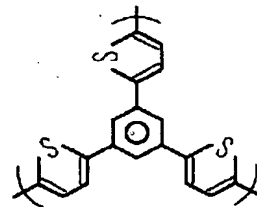
【0009】本発明の他の観点によると、一般式

【0010】

【化6】



もしくは

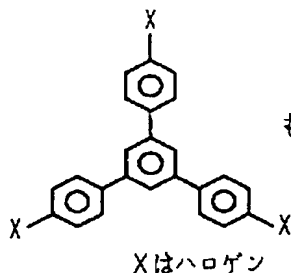


【0011】で表される繰り返し単位からなる重合体に、電子受容性試薬をドーピングして導電性を付与した導電性重合体が提供される。本発明の他の観点による

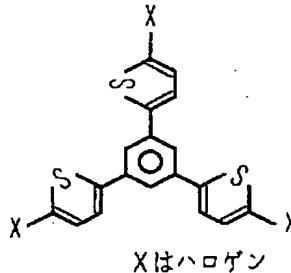
と、一般式

【0012】

【化7】



もしくは



【0013】で表される化合物をグリニャール反応によって重合させる工程を含む重合体の製造方法が提供される。この方法で得られた重合体は、高度な枝分かれと3次元的な広がりを持つ。また、テトラヒドロフランに対して可溶性である。

【0014】

【発明の実施の形態】図1～図3を参照して、本発明の第1の実施例を説明する。まず、重合体の原料となる1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの製造方法を説明する。なお、以下に説明する製造方法は、ヤング H. キムとリチャード ベッケルパウア (マクロモレキュルズ (Macromolecules) 1994, 27, 1968-1971) による合成方法に従っている。

【0015】14.40g (72.3mmol) のp-プロモアセトフェノンに70mlのトルエンを加えて溶解した。触媒として0.1mlのトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、反応容器中で還流させながら反応させた。反応中に生成した水は、ディーンスターク型水ト

ラップで除去した。17時間還流させた後、反応液を室温まで冷却すると、オレンジ色の沈殿が生じた。

【0016】さらに濃縮して沈殿を濾別し、トルエンで洗浄後、55℃で3時間真空乾燥した。重さ8.87g (収率66.3%)の黄色の針状結晶が得られた。針状結晶の融点は265～268℃(文献値259～261℃)であった。

【0017】図1は、得られた針状結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。横軸は波長を単位nmで表し、縦軸はモル吸光係数を単位 $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で表す。波長263nmのところに $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められる。このときのモル吸光係数は $78\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

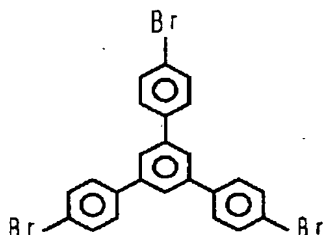
【0018】図2は、得られた針状結晶の赤外吸収スペクトルを示す。横軸は波数を単位 cm^{-1} で表し、縦軸は透過率を単位%で表す。波数810 cm^{-1} 、888 cm^{-1} 、1008 cm^{-1} 、及び1490 cm^{-1} のところに特徴的な吸収ピークが現れている。波数810 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数888 cm^{-1} の吸収ピークは、1,

3, 5-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数1008 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンのC-H面内変角振動に対応し、波数1490 cm⁻¹の吸収ピークは、ベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。また、原料に特徴的であった波数1674 cm⁻¹のカルボニルの伸縮振動に対応するピークは見られない。

【0019】図1及び図2は、生成された針状結晶が1, 3, 5-トリス(p-ブロモフェニル)ベンゼンであることを支持している。1, 3, 5-トリス(p-ブロモフェニル)ベンゼンの構造式を以下に示す。

【0020】

【化8】



【0021】次に、上記方法で生成した1, 3, 5-トリス(p-ブロモフェニル)ベンゼンを重合させて重合体を生成する方法を説明する。なお、下記の反応は、試薬が酸素あるいは水分と反応することを防止するために、アルゴンガス雰囲気中で行った。

【0022】上記方法で得られた1, 3, 5-トリス(p-ブロモフェニル)ベンゼンから熱メタノールに可溶な樹脂状成分を除去した後、4.8 gに対して80 mlのトルエンを加えて90℃で不溶物を濾別し再結晶して精製した。0.215 g (0.4 mmol)の1, 3, 5-トリス(p-ブロモフェニル)ベンゼンを2.5 mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解した。THFは、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。

【0023】溶液を-78℃まで冷却し攪拌しながら1.6 mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.25 ml (0.4 mmol)をシリンジで滴下した。滴下当初は白色の沈澱が生ずるが、攪拌を続けると溶解し黄色の透明な溶液になった。

【0024】この反応液に、0.5 mlのエーテルに溶解した0.137 g (0.5 mmol)のマグネシウムプロマイドエーテラートを滴下した。なお、エーテルは、塩化カルシウムで一晩予備乾燥し、水酸化カルシウムを加えて蒸留したものである。マグネシウムプロマイドエーテラートを滴下すると、白色沈澱が生じたが、反応液を室温に戻すに従って溶解し黄褐色の透明な溶液になった。マグネシウムプロマイドエーテラートの滴下により、1, 3, 5-トリス(p-ブロモフェニル)ベンゼンの3つのハロゲン基のうち1つがマグネシウムハライド化される。

【0025】この溶液を、10 mlのTHFに溶解した18.3 mg (0.07 mmol)のニッケルアセチルアセトネート溶液に滴下して還流し、グリニャール反応により重合を行った。反応液は、還流を開始して間もなく透明な青色を呈した。19時間後、0.05 mlの水を加えて反応を停止した。

【0026】溶媒を留去し、残った粘性の生成物を50℃のアセトン70 mlで洗浄して未反応成分を除去した。さらに、50℃のアセトン20 mlと1 N塩酸10 mlで2回、水10 mlで2回、メタノール10 mlで3回洗浄し、80℃で30分間乾燥して白色粉末状の目的生成物を得た。収量は33.1 mg (収率21.9%)、融点は315~355℃であった。

【0027】図3は、この目的生成物の赤外吸収スペクトルを示す。812 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、885 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 3, 5-置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、1005 cm⁻¹および1073 cm⁻¹の吸収ピークは、ベンゼンのC-H面内変角振動に対応する。

【0028】1436 cm⁻¹、1490 cm⁻¹、及び1594 cm⁻¹の吸収ピークは、ベンゼンのC=C伸縮振動に対応している。図3は、生成物が(C₂₄H₁₅)_nBr_{n+2}であることを支持している。生成物の元素分析を行ったところ、C:70.54, H:3.71, Br:26.63であった。このことから、上記一般式のnの平均は6であると考えられる。生成物の平均的な重合度は6であるが、実際のポリマーは種々の重合度を持った生成物の混合物である。得られたポリマーは、主として重合度5~10の生成物の混合物と考えられる。

【0029】この生成物(C₂₄H₁₅)₆Br₈は、THFに対して可溶性であった。THF 1 mlに対して10 mgの生成物を溶解した重合体を、30~40℃に保持したガラス基板上に塗布して自然乾燥させたところ、厚さ10 μmの無色透明のフィルムを得ることができた。

【0030】この重合体フィルムと五フッ化アンチモンとを排気した容器の中に入れ、ドーピングを行った。ドーピング時間の経過とともに重合体フィルムの導電率が増加し、91時間後の導電率が1.03×10⁻⁴ S/cmになった。このように、可溶性重合体を用いて高分子フィルムを作製し、この高分子フィルムに電子受容性試薬をドーピングすることによって導電性高分子フィルムを作製することができた。

【0031】次に、図4~8を参照して、本発明の第2の実施例を説明する。まず、重合体の原料となる1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの製造方法を説明する。

【0032】14.84 g (72.4 mmol)の2-アセチル-5-ブromoチオフェンに70 mlのトルエンを加え、40℃に加熱して溶解した。次に、0.1 ml

のトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、24時間還流させながら反応させた。反応によって生成した水はトラップを用いて除去した。得られた褐色の反応液から溶媒を留去した後、ジクロロメタンを加えて可溶成分を抽出した。さらに、展開溶媒としてシクロヘキサンを用いたシリカゲル担体のカラムクロマトグラフィで成分分離を行い、ヘキサンで再結晶を行って1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを得た。

【0033】収量は1.12g(収率8.3%)であった。得られた1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンは白色針状結晶であり、その融点は186~189℃であった。

【0034】図4は、得られた白色針状結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。横軸は波長を単位nmで表し、縦軸はモル吸光係数を単位 $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で表す。波長305nmの位置に $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められる。このときのモル吸光係数は $62\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

【0035】図5は、得られた白色針状結晶の赤外吸収スペクトルを示す。横軸は波数を単位 cm^{-1} で表し、縦軸は透過率を単位%で表す。波数 786cm^{-1} 、 855cm^{-1} 、 1449cm^{-1} 、及び 1591cm^{-1} のところに特徴的な吸収ピークが現れている。波数 786cm^{-1} の吸収ピークは、2, 5-ジ置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、波数 855cm^{-1} の吸収ピークは、1, 3, 5-トリ置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数 1449cm^{-1} 及び 1591cm^{-1} の吸収ピークは、それぞれベンゼン環及びチオフェン環のC=C伸縮振動に対応している。図5からベンゼン環の生成を確認できる。

【0036】図6は、白色針状結晶のNMR(核磁気共鳴)スペクトルを示す。横軸は基準周波数に対する共鳴周波数のずれを単位ppmで表す。図6の分析結果は、以下の通りである。すなわち、

$\delta 7.07$ (d, J(3-4) 3.8 Hz, 3H, $\text{H}^{3'}$ or $\text{H}^{4'}$)

$\delta 7.12$ (d, 3H, $\text{H}^{4'}$ or $\text{H}^{3'}$)

$\delta 7.51$ (s, 3H, H^2 and H^4 and H^6)

となる。ここで、 δ は化学シフト、次の数字は共鳴周波数のずれの周波数(ppm)、dはダブルット、sはシングレット、Jはカップリング定数、次の数字はダブルット間の周波数差、Hは水素原子、Hの肩の数字は結合位置を示す。なお、 7.25ppm のピークは、溶媒に用いた CDCl_3 の中に混入していた重水素化されていない CHCl_3 によるものと考えられる。

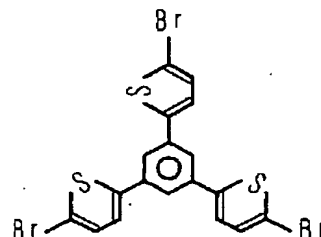
【0037】図7は、NMRスペクトルに対応する水素原子の位置を示す構造式である。 H^n はベンゼン環のn位の位置に結合した水素原子、 $\text{H}^{n'}$ はチオフェンのn位の位置に結合した水素原子を表す。

【0038】また、この白色針状結晶の元素分析結果

は、C:38.58、H:1.67、S:10.04、Br:41.94であった。これは、1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼン($\text{C}_{18}\text{H}_9\text{S}_3\text{Br}_3$)の計算値にほぼ一致している。1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの構造式を以下に示す。

【0039】

【化9】



【0040】次に、上記方法で生成した1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを重合させて重合体を生成する方法を説明する。なお、下記の反応は、試薬が酸素あるいは水分と反応することを防止するために、アルゴンガス雰囲気中で行った。

【0041】0.223g(0.4mmol)の1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを2.5mlのTHFに溶解した。THFは、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。

【0042】溶液を-78℃まで冷却し攪拌しながら1.6mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.25ml(0.4mmol)をシリンジで滴下した。10分間攪拌した後、0.5mlのエーテルに溶解した0.138g(0.5mmol)のマグネシウムブロマイドエーテラートを滴下し、攪拌しながら室温に戻した。なお、エーテルは、塩化カルシウムで一晩予備乾燥し、水酸化カルシウムを加えて蒸留したものである。マグネシウムブロマイドエーテラートを滴下すると、白色沈殿が生じたが、反応液を室温に戻すに従って溶解し褐色の透明な溶液になった。これにより、1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの3つのハロゲン基のうち1つがマグネシウムハライド化される。

【0043】この溶液を、10mlのTHFに溶解した16.4mg(0.06mmol)のニッケルアセチルアセトネート溶液に滴下し、還流させて重合を行った。23時間後、反応液を室温に戻し、0.05mlの水を加えて反応を停止させた。

【0044】ロータリエバポレータを用いて溶媒を留去し、残った粘性の生成物を50℃のアセトン80mlで洗浄して未反応モノマーを除去した。さらに、50℃のアセトン20mlと1N塩酸10mlで2回、水10mlで2回、メタノール10mlで2回洗浄し、50℃で1時間真空乾燥して褐色粉末状の目的生成物を得た。収量は69.9mg(収率43.8%)、融点は230~

300℃であり、不融成分を含んでいた。

【0045】図8は、この目的生成物の赤外吸収スペクトルを示す。790 cm⁻¹の吸収ピークは、2, 5-置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、854 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 3, 5-置換のベンゼンのC-H面外変角振動に対応する。

【0046】1447 cm⁻¹及び1588 cm⁻¹の吸収ピークは、チオフェン環、あるいはベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。図8は、生成物が(C₁₈H₉S₃)_nBr_{n+2}であることを支持している。生成物の元素分析を行ったところ、C:50.48, H:2.35, S:22.40, Br:25.17であった。このことから、上記一般式のnは6であると考えられる。生成物の平均的な重合度は6であるが、実際のポリマーは種々の重合度を持った生成物の混合物である。得られたポリマーは、主として重合度5~10の生成物の混合物と考えられる。

【0047】この生成物(C₁₈H₉S₃)₆Br₈は、THFに対して可溶性であった。上記第2の実施例においては、重合温度をTHFの沸点、すなわち65~67℃としたが、重合温度を45~55℃として重合を行ったところ、46.1mg(収率14.3%)の褐色の粉末を得ることができた。この褐色粉末の融点は162~320℃であった。

【0048】図9は、重合温度を45~55℃として得られた褐色粉末の赤外吸収スペクトルを示す。791 cm⁻¹の吸収ピークは、2, 5-置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、858 cm⁻¹の吸収ピークは、1, 3, 5-置換のベンゼンのC-H面外変角振動に対応する。

【0049】1448 cm⁻¹及び1588 cm⁻¹の吸収ピークは、チオフェン環、あるいはベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。この方法で生成された褐色粉末の重合体は、上記第2の実施例において重合温度65~67℃として生成された重合体よりもTHFに対する溶解性が高かった。THF 1mlに対して10mgの重合体を溶解した重合体溶液を、30~40℃に保持したガラス基板上に塗布して自然乾燥させたところ、厚さ8μmの褐色透明のフィルムを得ることができた。

【0050】この重合体フィルムと五フッ化アンチモンを排気した容器の中に入れ、ドーピングを行った。ドーピング時間の経過とともに重合体フィルムの導電率が増加し、500時間後の導電率が1.28×10⁻⁴S/cmになった。このように、可溶性重合体を用いて高分子フィルムを作製し、この高分子フィルムに電子受容性試薬をドーピングすることによって導電性高分子フィルムを作製することができた。

【0051】上記実施例では、導電性高分子膜形成のための電子受容性試薬として五フッ化アンチモンを用いたが、その他の試薬を用いてもよい。例えば、PF₅、A

sF₅、BF₃、BCl₃、BBr₃、SO₃等のルイス酸を用いてもよい。また、電子供与性試薬を用いてもよい。

【0052】また、上記実施例では、高分子フィルムを作製した後に電子受容性試薬を添加して導電性を付与する場合を説明したが、重合体溶液に試薬を添加し、この溶液をガラス基板に塗布して導電性フィルムを作製してもよい。

【0053】また、上記実施例では、重合体原料となるモノマーの3本の腕の先端に臭素が結合している場合を説明したが、臭素に限らず他のハロゲン元素が結合しているモノマーを用いてもよい。

【0054】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、置換基を導入することなく溶媒に溶ける高いπ共役系重合体を得ることができる。この重合体溶液を基板上に塗布、乾燥することにより、簡便な方法で重合体フィルムを作製することができる。また、フィルムにドーピングを行うことにより、導電性を有する重合体フィルムを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】第1の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】第1の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼン重合体の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図4】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図5】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図6】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンのNMRスペクトルを示すグラフである。

【図7】NMRスペクトルに対応する水素原子の位置を説明するための1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの構造図である。

【図8】第2の実施例で得られた1, 3, 5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼン重合体の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

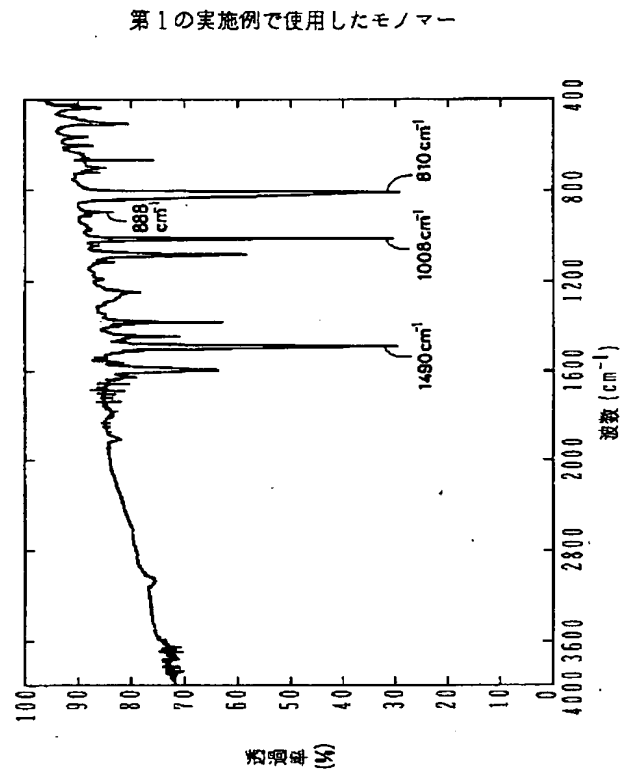
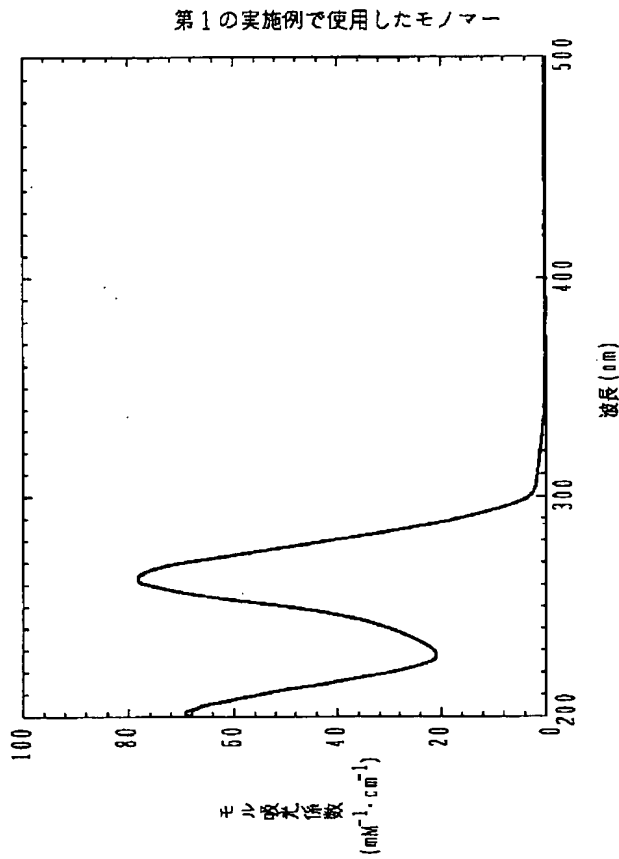
【図9】第2の実施例の変形例で得られた1, 3, 5-

トリス（5'-ブロモ-2'-チエニル）ベンゼンの赤

外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図1】

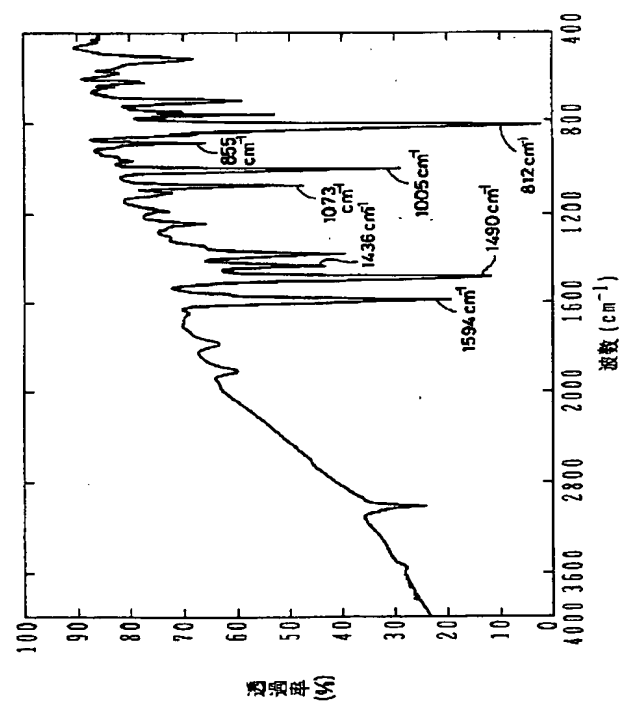
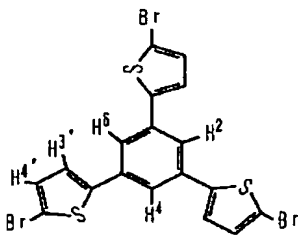
【図2】



【図3】

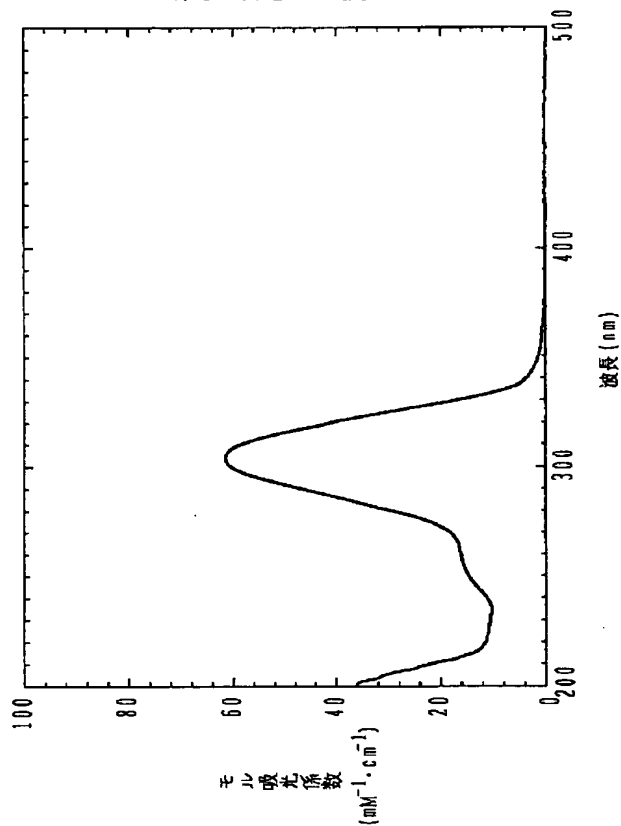
第1の実施例で生成した重合体

【図7】



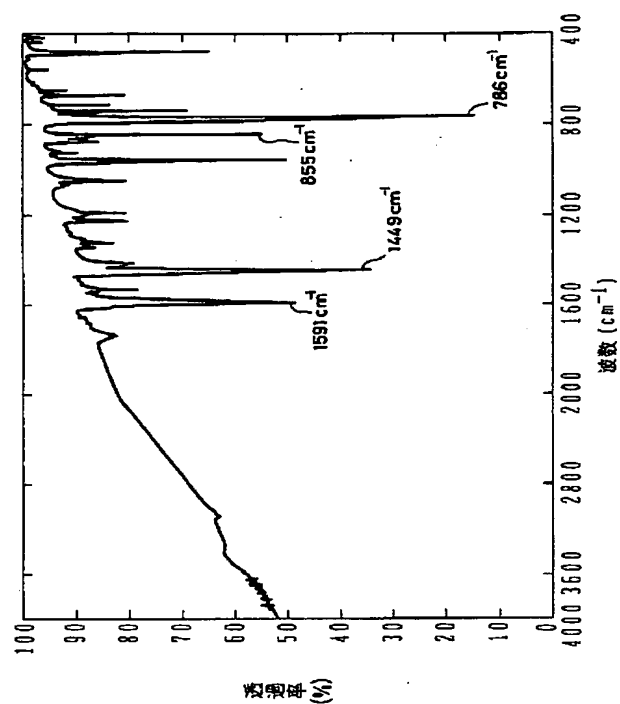
【図4】

第2の実施例で使用したモノマー



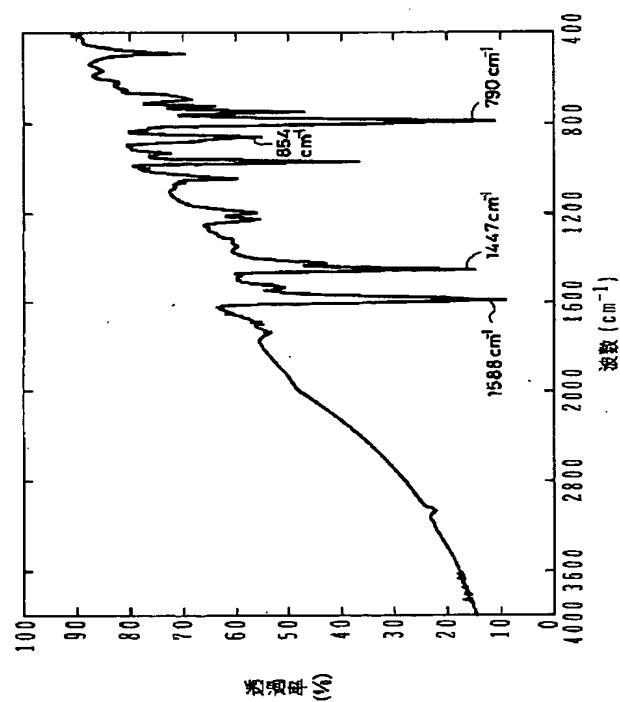
【図5】

第2の実施例で使用したモノマー



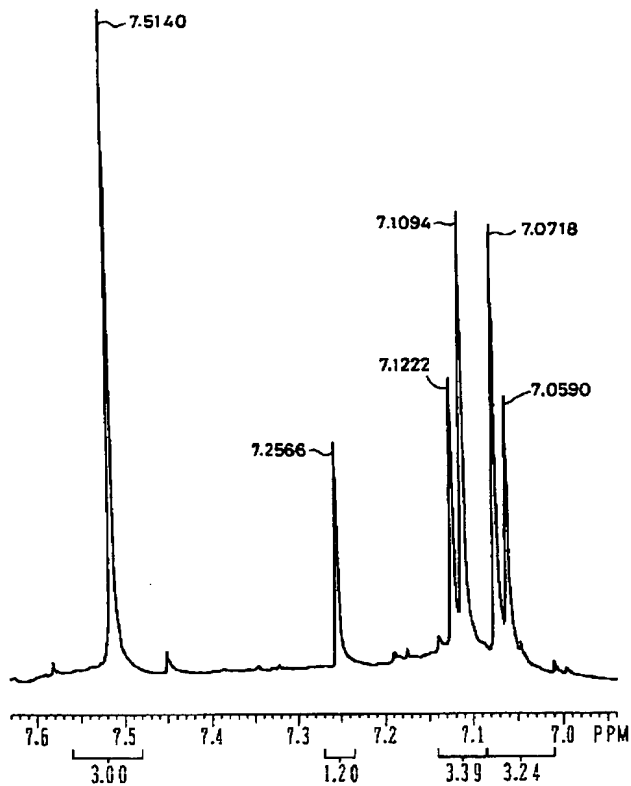
【図8】

第2の実施例で生成した重合体



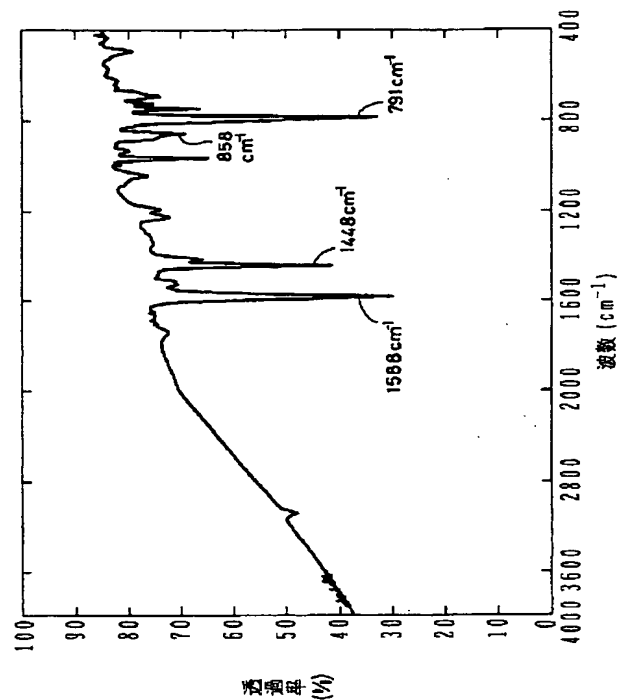
【図6】

第2の実施例で使用したモノマーのNMRスペクトル



【図9】

第2の実施例の変形例による重合体



フロントページの続き

(56) 参考文献 E. Robourt, B. Pepin-Donat, E. Dinh, "Routes towards Three-dimensional Fully Conjugated Conducting Polymers: 1" POLYMER 1995, 36 (2), 399-412

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
C08G 61/00 - 61/12

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059355

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

C08G 61/10

C08G 61/12

H01B 1/12

(21)Application number : 07-220895

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
STANLEY ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1995

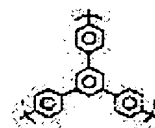
(72)Inventor : TANAKA SUSUMU
KUMEI MASAMI

(54) MULTI-BRANCHED POLYMER AND ITS PRODUCTION

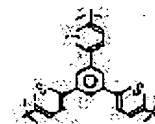
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multi-branched polymer composed of a specific recurring unit, exhibiting a high solubility without introducing a substituent, having excellent film-forming property and capable of giving an electrically conductive polymer film by doping a film of the polymer with an electron-accepting reagent, etc.

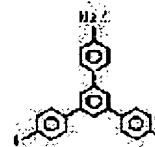
SOLUTION: This polymer is composed of the recurring unit of formula I or formula II. It can be produced e.g. by dropping a hexane solution of n-butyllithium to a tetrahydrofuran solution of 1,3,5-tris(p-halogenophenyl)benzene or 1,3,5-tris(5'-halogeno-2'-thienyl)benzene at -78° C, dropping an ether solution of a halogenated magnesium etherate to the obtained reaction liquid to obtain a solution containing a compound of formula III or formula IV, dropping the obtained solution to a tetrahydrofuran solution of nickel acetylacetonate and polymerizing the components by Grignard reaction under refluxing.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3074277

[Date of registration]

09.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59355

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/10	N L F		C 0 8 G 61/10	N L F
61/12	N L J		61/12	N L J
H 0 1 B 1/12			H 0 1 B 1/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-220895

(22) 出願日 平成7年(1995)8月29日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外3名)

(71) 出願人 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

(72) 発明者 田中 進

茨城県つくば市東1丁目1番 物質工学工業技術研究所内

最終頁に続く

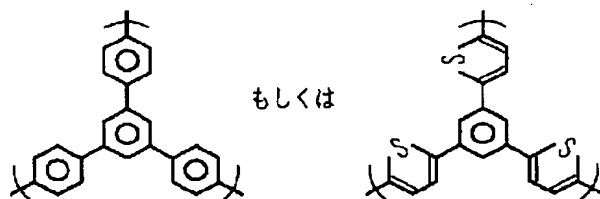
(54) 【発明の名称】 多分岐重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 置換基を導入することなく溶解性の高い重合体を得る技術を提供する。

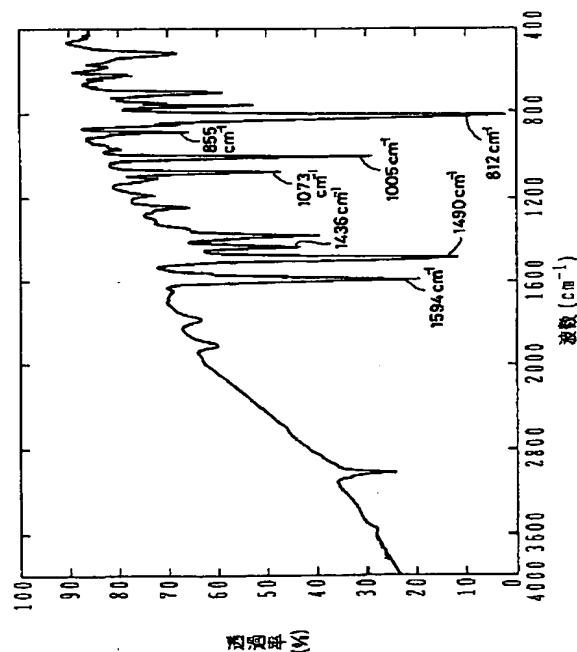
【解決手段】 一般式

【化1】



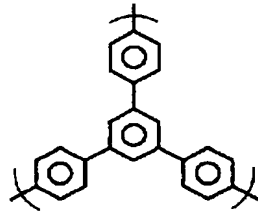
で表される繰り返し単位からなる重合体。

第1の実施例で生成した重合体



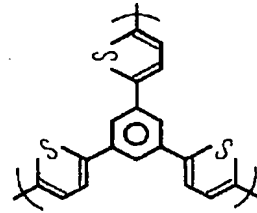
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式



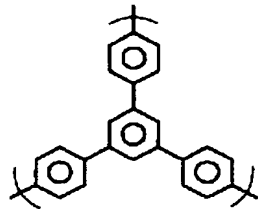
もしくは

【化 1】

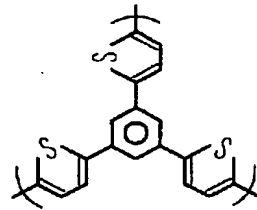


で表される繰り返し単位からなる重合体。

【請求項 2】 前記繰り返し単位の数 が 5 ～ 10 である請求項 1 に記載の重合体。



もしくは

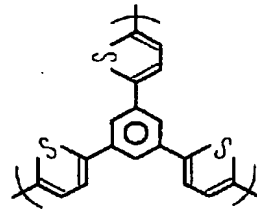


で表される繰り返し単位からなる重合体に、電子受容性試薬をドーピングして導電性を付与した導電性重合体。

【請求項 4】 前記繰り返し単位の数 が 5 ～ 10 である請求項 3 に記載の導電性重合体。

【請求項 3】 一般式

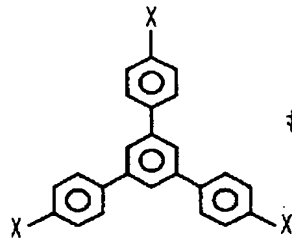
【化 2】



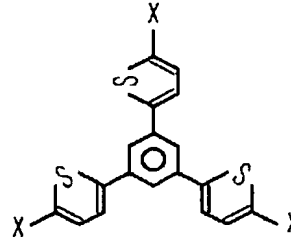
【請求項 5】 前記電子受容性試薬が、ルイス酸である請求項 3 または 4 に記載の導電性重合体。

【請求項 6】 一般式

【化 3】



もしくは



X はハロゲン

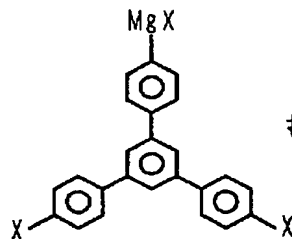
X はハロゲン

で表される化合物からグリニャール試薬を生成する工程と、前記グリニャール試薬をグリニャール反応によって重合

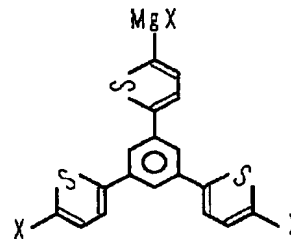
させる工程とを含む重合体の製造方法。

【請求項 7】 前記グリニャール試薬が、一般式

【化 4】



もしくは



X はハロゲン

X はハロゲン

で表される請求項 6 に記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多分岐重合体及びその製造方法に関し、特に可溶性の重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

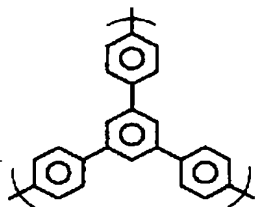
【従来の技術】 π 共役系を骨格とする高分子重合体に、電子受容性あるいは電子供与性の試薬をドーピングすることで導電性が現れることが知られている。導電性高分子と呼ばれるこのような重合体は、電池、半導体素子、発光素子等にも使用される導電材料として注目されている。しかし、このような高分子重合体は、不溶、不融の性質を持つことから加工性に劣り、実際の素子への適用が困難である。例えば、チオフェン環あるいはベンゼン環の π 共役骨格を利用した直鎖状高分子重合体は、有機溶媒にほとんど溶けない。

【0003】アルキル基等の置換基を導入することによって溶解性が向上することが知られている。

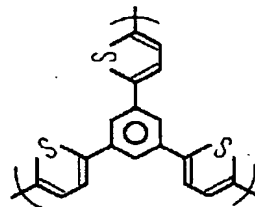
【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来方法によって、直鎖状の共役鎖を持った導電性高分子の有機溶媒に対する溶解性を向上させるためには、アルキル基等の置換基を導入する必要がある。しかし、導電性に関与しない置換基を導入することにより、分子構造が規制を受ける。

【0005】本発明の目的は、置換基を導入することなく溶解性の高い重合体を得る技術を提供することである。



もしくは

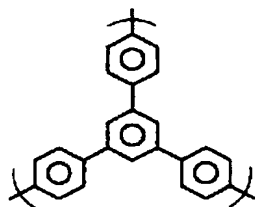


【0008】で表される繰り返し単位からなる重合体が提供される。この重合体は、テトラヒドロフランに溶解する。重合体をテトラヒドロフランに溶解させた溶液をガラス基板に塗布して乾燥させることにより、高分子フィルムを作製することができる。

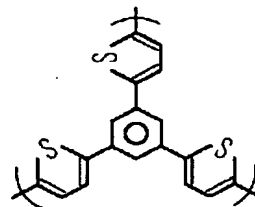
【0009】本発明の他の観点によると、一般式

【0010】

【化6】



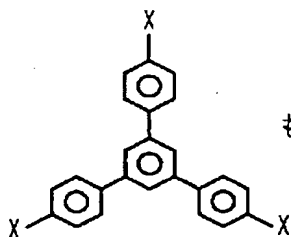
もしくは



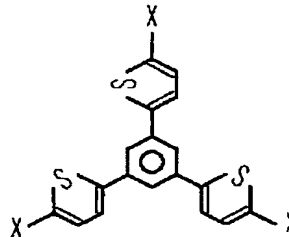
【0011】で表される繰り返し単位からなる重合体に、電子受容性試薬をドーピングして導電性を付与した導電性重合体が提供される。本発明の他の観点によると、一般式

【0012】

【化7】



もしくは



Xはハロゲン

Xはハロゲン

【0013】で表される化合物をグリニャール反応によって重合させる工程を含む重合体の製造方法が提供される。この方法で得られた重合体は、高度な枝分かれと3次元的な広がりを持つ。また、テトラヒドロフランに対して可溶性である。

【0014】

【発明の実施の形態】図1～図3を参照して、本発明の第1の実施例を説明する。まず、重合体の原料となる1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの製造方法を説明する。なお、以下に説明する製造方法は、ヤング H. キムとリチャード ベッケルバウア (マクロモレキュلز (Macromolecules) 1994, 27, 1968-1971) による合成方法に従っている。

【0015】14.40g (72.3mmol) のp-プロモアセトフェノンに70mlのトルエンを加えて溶

る。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によると、一般式

【0007】

【化5】

【0009】本発明の他の観点によると、一般式

【0010】

【化6】

と、一般式

【0012】

【化7】

解した。触媒として0.1mlのトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、反応容器中で還流させながら反応させた。反応中に生成した水は、ディーンスターク型水トラップで除去した。17時間還流させた後、反応液を室温まで冷却すると、オレンジ色の沈殿が生じた。

【0016】さらに濃縮して沈澱を濾別し、トルエンで洗浄後、55℃で3時間真空乾燥した。重さ8.87g (収率66.3%)の黄色の針状結晶が得られた。針状結晶の融点は265～268℃ (文献値259～261℃) であった。

【0017】図1は、得られた針状結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。横軸は波長を単位nmで表し、縦軸はモル吸光係数を単位 $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で表す。波長263nmのところに $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められる。このときのモル吸光係数は $78\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

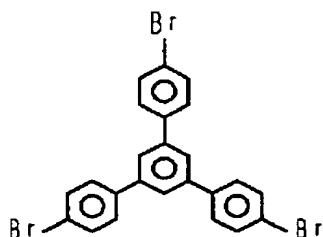
【0018】図2は、得られた針状結晶の赤外吸収スペ

クトルを示す。横軸は波数を単位 cm^{-1} で表し、縦軸は透過率を単位 % で表す。波数 810 cm^{-1} 、 888 cm^{-1} 、 1008 cm^{-1} 、及び 1490 cm^{-1} のところに特徴的な吸収ピークが現れている。波数 810 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンの C-H 面外変角振動に対応し、波数 888 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 3, 5-置換ベンゼンの C-H 面外変角振動に対応し、波数 1008 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンの C-H 面内変角振動に対応し、波数 1490 cm^{-1} の吸収ピークは、ベンゼン環の C=C 伸縮振動に対応している。また、原料に特徴的であった波数 1674 cm^{-1} のカルボニルの伸縮振動に対応するピークは見られない。

【0019】図1及び図2は、生成された針状結晶が1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンを支持している。1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの構造式を以下に示す。

【0020】

【化8】



【0021】次に、上記方法で生成した1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンを重合させて重合体を生成する方法を説明する。なお、下記の反応は、試薬が酸素あるいは水分と反応することを防止するために、アルゴンガス雰囲気中で行った。

【0022】上記方法で得られた1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンから熱メタノールに可溶な樹脂状成分を除去した後、4.8gに対して80mlのトルエンを加えて90℃で不溶物を濾別し再結晶して精製した。0.215g (0.4mmol) の1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンを2.5mlのテトラヒドロフラン (THF) に溶解した。THFは、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。

【0023】溶液を-78℃まで冷却し攪拌しながら1.6mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.25ml (0.4mmol) をシリンジで滴下した。滴下当初は白色の沈澱が生ずるが、攪拌を続けると溶解し黄色の透明な溶液になった。

【0024】この反応液に、0.5mlのエーテルに溶解した0.137g (0.5mmol) のマグネシウムプロマイドエーテラートを滴下した。なお、エーテルは、塩化カルシウムで一晩予備乾燥し、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。マグネシウムプロマイ

ドエーテラートを滴下すると、白色沈澱が生じたが、反応液を室温に戻すに従って溶解し黄褐色の透明な溶液になった。マグネシウムプロマイドエーテラートの滴下により、1, 3, 5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンのハロゲン基がマグネシウムハライド化される。

【0025】この溶液を、10mlのTHFに溶解した18.3mg (0.07mmol) のニッケルアセチルアセトネート溶液に滴下して還流し、グリニャール反応により重合を行った。反応液は、還流を開始して間もなく透明な青色を呈した。19時間後、0.05mlの水を加えて反応を停止した。

【0026】溶媒を留去し、残った粘性の生成物を50℃のアセトン70mlで洗浄して未反応成分を除去した。さらに、50℃のアセトン20mlと1N塩酸10mlで2回、水10mlで2回、メタノール10mlで3回洗浄し、80℃で30分間乾燥して白色粉末状の目的生成物を得た。収量は33.1mg (収率21.9%)、融点は315~355℃であった。

【0027】図3は、この目的生成物の赤外吸収スペクトルを示す。812 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 4-置換ベンゼンの C-H 面外変角振動に対応し、885 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 3, 5-置換ベンゼンの C-H 面外変角振動に対応し、1005 cm^{-1} および1073 cm^{-1} の吸収ピークは、ベンゼンの C-H 面内変角振動に対応する。

【0028】1436 cm^{-1} 、1490 cm^{-1} 、及び1594 cm^{-1} の吸収ピークは、ベンゼンの C=C 伸縮振動に対応している。図3は、生成物が $(\text{C}_{24}\text{H}_{15})_n\text{Br}_{n+2}$ であることを支持している。生成物の元素分析を行ったところ、C: 70.54, H: 3.71, Br: 26.63であった。このことから、上記一般式のnの平均は6であると考えられる。生成物の平均的な重合度は6であるが、実際のポリマーは種々の重合度を持った生成物の混合物である。得られたポリマーは、主として重合度5~10の生成物の混合物と考えられる。

【0029】この生成物 $(\text{C}_{24}\text{H}_{15})_6\text{Br}_8$ は、THFに対して可溶性であった。THF 1mlに対して10mgの生成物を溶解した重合体を、30~40℃に保持したガラス基板上に塗布して自然乾燥させたところ、厚さ10 μm の無色透明のフィルムを得ることができた。

【0030】この重合体フィルムと五フッ化アンチモンとを排気した容器の中に入れ、ドーピングを行った。ドーピング時間の経過とともに重合体フィルムの導電率が増加し、91時間後の導電率が $1.03 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ になった。このように、可溶性重合体を用いて高分子フィルムを作製し、この高分子フィルムに電子受容性試薬をドーピングすることによって導電性高分子フィルムを作製することができた。

【0031】次に、図4~8を参照して、本発明の第2の実施例を説明する。まず、重合体の原料となる1,

3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの製造方法を説明する。

【0032】14.84g(72.4mmol)の2-アセチル-5-ブromoチオフエンに7.0mlのトルエンを加え、40℃に加熱して溶解した。次に、0.1mlのトリフルオロメタンスルホン酸を添加し、24時間還流させながら反応させた。反応によって生成した水はトラップを用いて除去した。得られた褐色の反応液から溶媒を留去した後、ジクロロメタンを加えて可溶成分を抽出した。さらに、展開溶媒としてシクロヘキサンを用いたシリカゲル担体のカラムクロマトグラフィで成分分離を行い、ヘキサンで再結晶を行って1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを得た。

【0033】収量は1.12g(収率8.3%)であった。得られた1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンは白色針状結晶であり、その融点は186~189℃であった。

【0034】図4は、得られた白色針状結晶の紫外可視吸収スペクトルを示す。横軸は波長を単位nmで表し、縦軸はモル吸光係数を単位 $\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ で表す。波長305nmの位置に $\pi-\pi^*$ 遷移による吸収が認められる。このときのモル吸光係数は $62\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。

【0035】図5は、得られた白色針状結晶の赤外吸収スペクトルを示す。横軸は波数を単位 cm^{-1} で表し、縦軸は透過率を単位%で表す。波数786 cm^{-1} 、855 cm^{-1} 、1449 cm^{-1} 、及び1591 cm^{-1} のところに特徴的な吸収ピークが現れている。波数786 cm^{-1} の吸収ピークは、2, 5-ジ置換チオフエンのC-H面外変角振動に対応し、波数855 cm^{-1} の吸収ピークは、1, 3, 5-トリ置換ベンゼンのC-H面外変角振動に対応し、波数1449 cm^{-1} 及び1591 cm^{-1} の吸収ピークは、それぞれベンゼン環及びチオフエン環のC=C伸縮振動に対応している。図5からベンゼン環の生成を確認できる。

【0036】図6は、白色針状結晶のNMR(核磁気共鳴)スペクトルを示す。横軸は基準周波数に対する共鳴周波数のずれを単位ppmで表す。図6の分析結果は、以下の通りである。すなわち、

$\delta 7.07$ (d, J(3-4) 3.8 Hz, 3H, H^{3'} or H^{4'})

$\delta 7.12$ (d, 3H, H^{4'} or H^{3'})

$\delta 7.51$ (s, 3H, H^{2'} and H^{4'} and H^{6'})

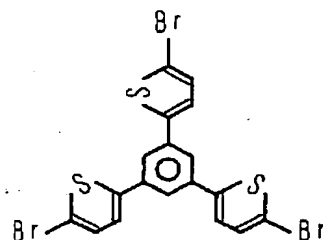
となる。ここで、 δ は化学シフト、次の数字は共鳴周波数のずれの周波数(ppm)、dはダブルット、sはシングルット、Jはカップリング定数、次の数字はダブルット間の周波数差、Hは水素原子、Hの肩の数字は結合位置を示す。なお、7.25ppmのピークは、溶媒に用いた CDCl_3 の中に混入していた重水素化されていない CHCl_3 によるものと考えられる。

【0037】図7は、NMRスペクトルに対応する水素原子の位置を示す構造式である。Hⁿはベンゼン環のn位の位置に結合した水素原子、H^{n'}はチオフエンのn位の位置に結合した水素原子を表す。

【0038】また、この白色針状結晶の元素分析結果は、C:38.58、H:1.67、S:10.04、Br:41.94であった。これは、1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼン($\text{C}_{18}\text{H}_9\text{S}_3\text{Br}_3$)の計算値にほぼ一致している。1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンの構造式を以下に示す。

【0039】

【化9】



【0040】次に、上記方法で生成した1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを重合させて重合体を生成する方法を説明する。なお、下記の反応は、試薬が酸素あるいは水分と反応することを防止するために、アルゴンガス雰囲気で行った。

【0041】0.223g(0.4mmol)の1, 3, 5-トリス(5'-ブromo-2'-チエニル)ベンゼンを2.5mlのTHFに溶解した。THFは、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。

【0042】溶液を-78℃まで冷却し攪拌しながら1.6mol/lのn-ブチルリチウムヘキサン溶液0.25ml(0.4mmol)をシリンジで滴下した。10分間攪拌した後、0.5mlのエーテルに溶解した0.138g(0.5mmol)のマグネシウムブロマイドエーテラートを滴下し、攪拌しながら室温に戻した。なお、エーテルは、塩化カルシウムで一晩予備乾燥し、水素化カルシウムを加えて蒸留したものである。マグネシウムブロマイドエーテラートを滴下すると、白色沈殿が生じたが、反応液を室温に戻すに従って溶解し褐色の透明な溶液になった。

【0043】この溶液を、10mlのTHFに溶解した16.4mg(0.06mmol)のニッケルアセチルアセトネート溶液に滴下し、還流させて重合を行った。23時間後、反応液を室温に戻し、0.05mlの水を加えて反応を停止させた。

【0044】ロータリエバポレータを用いて溶媒を留去し、残った粘性の生成物を50℃のアセトン80mlで洗浄して未反応モノマーを除去した。さらに、50℃のアセトン20mlと1N塩酸10mlで2回、水10mlで2回、メタノール10mlで2回洗浄し、50℃で

1時間真空乾燥して褐色粉末状の目的生成物を得た。収量は69.9mg(収率43.8%)、融点は230~300℃であり、不融成分を含んでいた。

【0045】図8は、この目的生成物の赤外吸収スペクトルを示す。790cm⁻¹の吸収ピークは、2,5-置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、854cm⁻¹の吸収ピークは、1,3,5-置換のベンゼンのC-H面外変角振動に対応する。

【0046】1447cm⁻¹及び1588cm⁻¹の吸収ピークは、チオフェン環、あるいはベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。図8は、生成物が(C₁₈H₉S₃)_nBr_{n+2}であることを支持している。生成物の元素分析を行ったところ、C:50.48, H:2.35, S:22.40, Br:25.17であった。このことから、上記一般式のnは6であると考えられる。生成物の平均的な重合度は6であるが、実際のポリマーは種々の重合度を持った生成物の混合物である。得られたポリマーは、主として重合度5~10の生成物の混合物と考えられる。

【0047】この生成物(C₁₈H₉S₃)₆Br₈は、THFに対して可溶性であった。上記第2の実施例においては、重合温度をTHFの沸点、すなわち65~67℃としたが、重合温度を45~55℃として重合を行ったところ、46.1mg(収率14.3%)の褐色の粉末を得ることができた。この褐色粉末の融点は162~320℃であった。

【0048】図9は、重合温度を45~55℃として得られた褐色粉末の赤外吸収スペクトルを示す。791cm⁻¹の吸収ピークは、2,5-置換チオフェンのC-H面外変角振動に対応し、858cm⁻¹の吸収ピークは、1,3,5-置換のベンゼンのC-H面外変角振動に対応する。

【0049】1448cm⁻¹及び1588cm⁻¹の吸収ピークは、チオフェン環、あるいはベンゼン環のC=C伸縮振動に対応している。この方法で生成された褐色粉末の重合体は、上記第2の実施例において重合温度65~67℃として生成された重合体よりもTHFに対する溶解性が高かった。THF1mlに対して10mgの重合体を溶解した重合体溶液を、30~40℃に保持したガラス基板上に塗布して自然乾燥させたところ、厚さ8μmの褐色透明のフィルムを得ることができた。

【0050】この重合体フィルムと五フッ化アンチモンを排気した容器の中に入れ、ドーピングを行った。ドーピング時間の経過とともに重合体フィルムの導電率が増加し、500時間後の導電率が1.28×10⁻⁴S/cmになった。このように、可溶性重合体を用いて高分子フィルムを作製し、この高分子フィルムに電子受容性試薬をドーピングすることによって導電性高分子フィルムを作製することができた。

【0051】上記実施例では、導電性高分子膜形成のた

めの電子受容性試薬として五フッ化アンチモンを用いたが、その他の試薬を用いてもよい。例えば、PF₅、AsF₅、BF₃、BCl₃、BBr₃、SO₃等のルイス酸を用いてもよい。また、電子供与性試薬を用いてもよい。

【0052】また、上記実施例では、高分子フィルムを作製した後に電子受容性試薬を添加して導電性を付与する場合を説明したが、重合体溶液に試薬を添加し、この溶液をガラス基板に塗布して導電性フィルムを作製してもよい。

【0053】また、上記実施例では、重合体原料となるモノマーの3本の腕の先端に臭素が結合している場合を説明したが、臭素に限らず他のハロゲン元素が結合しているモノマーを用いてもよい。

【0054】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、置換基を導入することなく溶媒に溶ける高いπ共役系重合体を得ることができる。この重合体溶液を基板上に塗布、乾燥することにより、簡便な方法で重合体フィルムを作製することができる。また、フィルムにドーピングを行うことにより、導電性を有する重合体フィルムを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例で得られた1,3,5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】第1の実施例で得られた1,3,5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】第1の実施例で得られた1,3,5-トリス(p-プロモフェニル)ベンゼン重合体の紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図4】第2の実施例で得られた1,3,5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの紫外可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図5】第2の実施例で得られた1,3,5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図6】第2の実施例で得られた1,3,5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンのNMRスペクトルを示すグラフである。

【図7】NMRスペクトルに対応する水素原子の位置を説明するための1,3,5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの構造図である。

【図8】第2の実施例で得られた1,3,5-トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼン重合体の赤

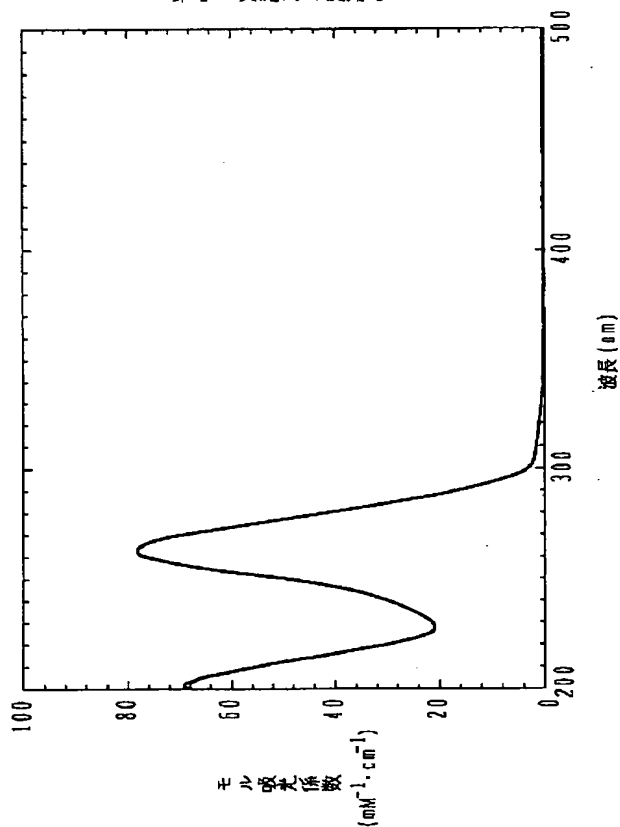
外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図9】第2の実施例の変形例で得られた1, 3, 5-

トリス(5'-プロモ-2'-チエニル)ベンゼンの赤
外吸収スペクトルを示すグラフである。

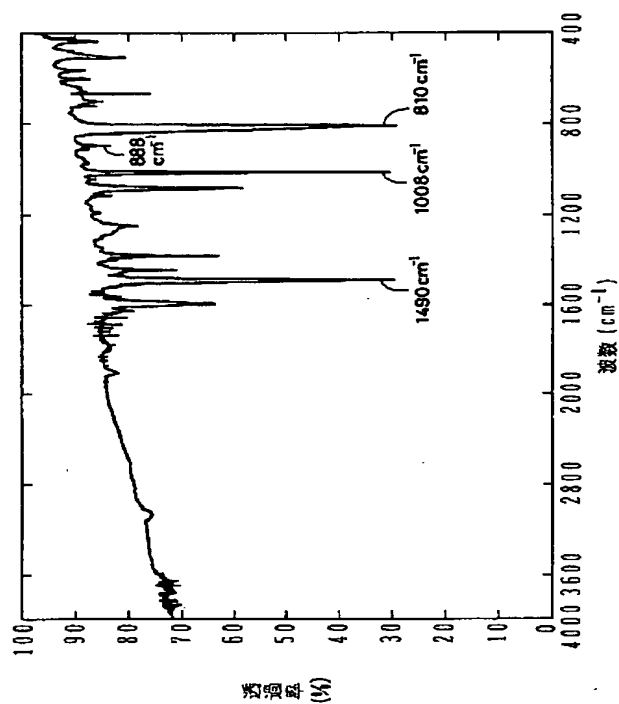
【図1】

第1の実施例で使用したモノマー

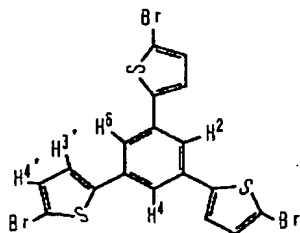


【図2】

第1の実施例で使用したモノマー

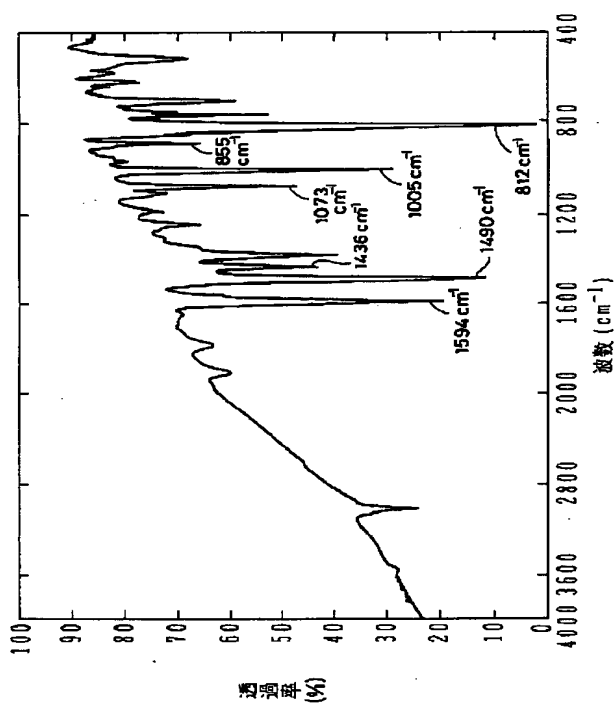


【図7】



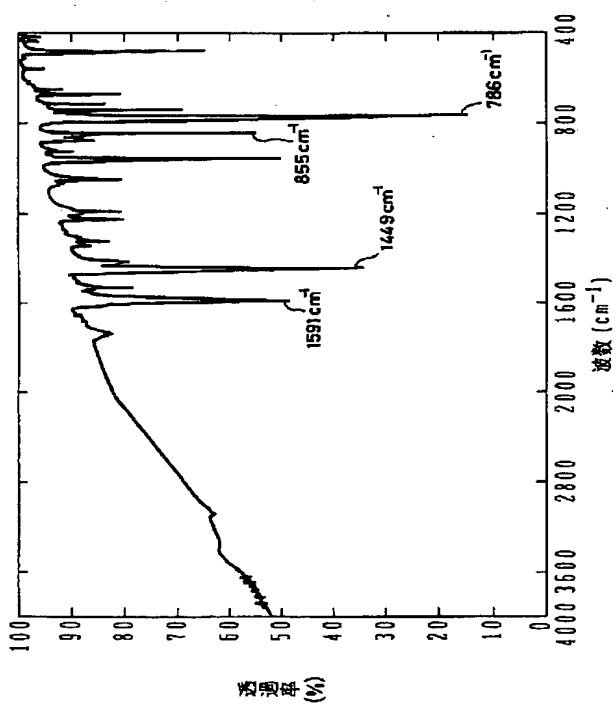
【図3】

第1の実施例で生成した重合体



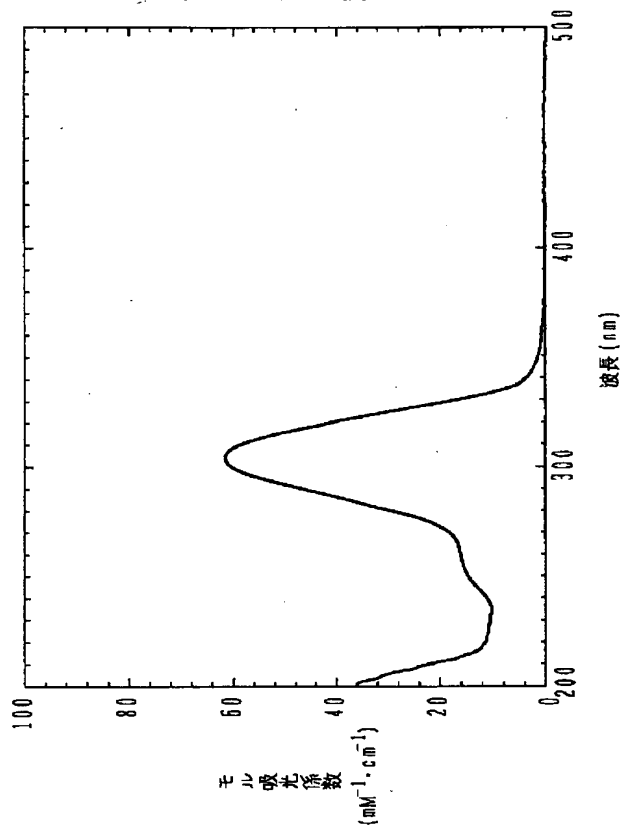
【図5】

第2の実施例で使用したモノマー



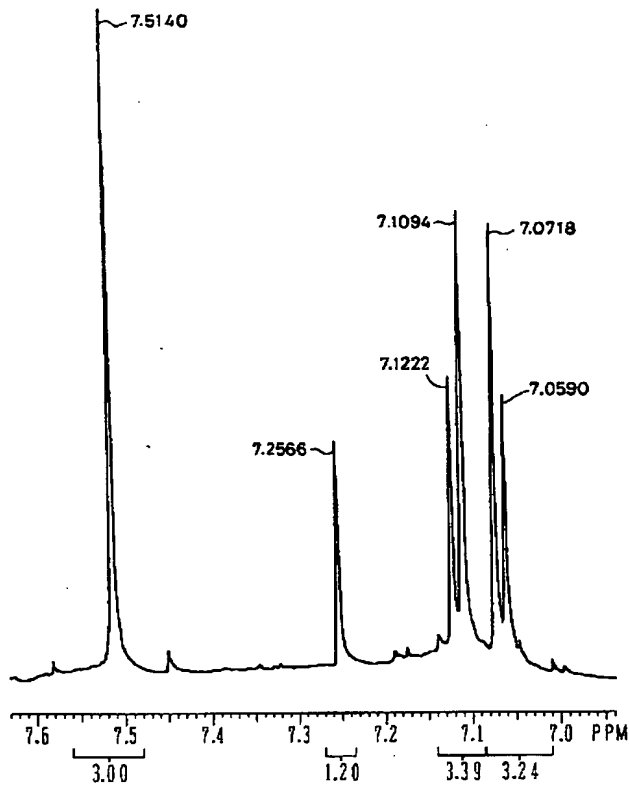
【図4】

第2の実施例で使用したモノマー



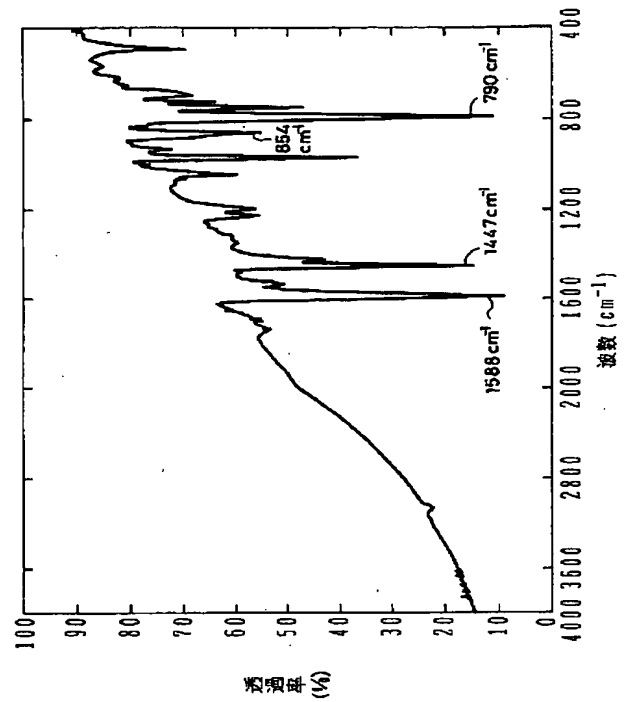
【図 6】

第 2 の実施例で使用したモノマーの NMR スペクトル



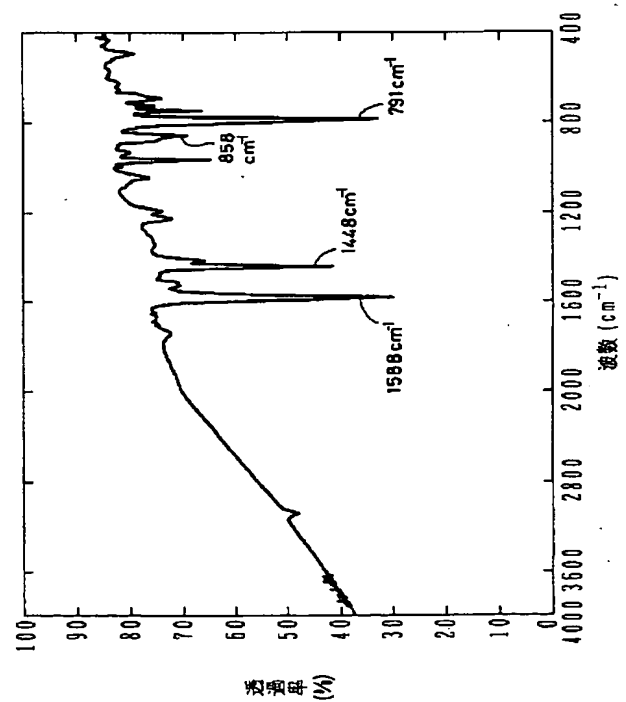
【図 8】

第 2 の実施例で生成した重合体



【図 9】

第 2 の実施例の変形例による重合体



フロントページの続き

(72) 発明者 桑井 正美
茨城県土浦市東真鍋町20番21号

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.